LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS

N.° 25

2 de febrero de 1950

BOLETIN

DEL

INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA

Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero.

II.--Estudio de la protección activa de los pigmentos.

POR

E. Jimeno, S. Medina-Castellanos y J. Aravio-Torre

INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA

MINISTERIO DE MARINA

MADRID

NUMEROS PUBLICADOS

1.—Olegario Rodríguez Martín y Ramón Fernández Crehuet: "Apuntes para el estudio bionómico de la bahía de Santander".

2.—Miguel Massutí: "Estudio del plancton del puerto de Mahón en el curso de un año (1946)".

3.—Miguel Massutí y Miguel Oliver: "Estudio de la biometría y biología de la sardina de Mahón (Baleares), especialmente de su alimentación".

4.—Buenaventura Andreu: "Algunos datos sobre la fecundidad de la sardina".

5.—Emma Bardán de Bellón y Francisco de P. Navarro: "La talla de la sardina en relación con el arte de pesca y con el sexo. Observaciones en Málaga (1940-1947)".

6.—Fernando Lozano: "Notas sobre la biología y biometría de la parrocha o sardina joven de Vigo (*Sardina pilchardus*)".

7.—José M.ª Navaz: "Nueva contribución al estudio de la anchoa de la costa vasca".

8.—Antonic Arévalo: "Estudio de la variación en la composición química del jurel, *Trachurus trachurus* (L.)".

9.—Fernando Lozano: "Relación de una campaña de pesca de arrastre en pareja en la costa del Sáhara Español, y noticia sobre los otros tipos de pescas allí practicados".

10.—Francisco de P. Navarro: "Los Clupeidos y la Anchoa de las costas españolas en el invierno 1947-1948. Observaciones biométricas y biológicas de los Laboratorios Oceanográficos".

11.—José M.ª Navaz: "Estudio de la Ría de Pasajes en relación con su producción de moluscos comestibles (Con una carta bionómica)".

12.—Antonio Fernández del Riego: "Iniciación al estudio de la variación estacional del valor alimenticio de la sardina (*Sardina pilchardus* Walb.)".

13.—M.ª Jesús del Val y M.ª Dolores García Pineda: "Ensayos de algas marinas industriales".

14.—Francisco Poggio y María Martín Retortillo: "Espectro de absorción de los aceites de oliva en la zona ultravioleta".

15.—Miguel Oliver: "Contribución al estudio de la biometría y biología de la faneca, *Gadus luscus* (L.)".

16.—Juan Antonio Salamea: "Exploración del "Banco del Xauen", accidente topográfico descubierto frente al Peñón de Vélez de la Gomera".

(*Sigue en tercera página de la cubierta.*)

Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero.

II.--Estudio de la protección activa de los pigmentos.

Boletín del Instituto Español de Oceanografía

Número 25 2 de febrero de 1950

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS PINTURAS SUBMARINAS PARA BARCOS DE ACERO

II. ESTUDIO DE LA PROTECCION ACTIVA DE LOS PIGMENTOS

Por E. JIMENO, S. MEDINA-CASTELLANOS y J. ARAVIO-TORRE

Fundamentalmente, las pinturas para cascos de acero han de estudiarse desde tres puntos de vista: protección anticorrosiva, protección antiincrustante y conservación de la película en condiciones de eficacia bajo el régimen normal en su servicio.

Como indicábamos en el primero de esta serie de trabajos (Aravio-Torre, 1947), nos proponemos un estudio completo de todas las características cuya evaluación puede conducirnos a expresar la calidad de una pintura en los tres aspectos antes citados, cuyo conjunto define la "calidad económica" de las pinturas.

Hemos de estudiar una serie de características y sus métodos de determinación en laboratorio tecnológico, construyendo después un nomograma de tal modo que la calidad de una pintura pueda expresarse en una forma sencilla y casi cuantitativa. Nomograma que ha de ser sancionado después por la práctica, la que ha de confirmar la certeza de nuestros puntos de vista.

Comenzaremos por el estudio de las propiedades anticorrosivas, deteniéndonos especialmente en el estudio de la protección activa de los pigmentos, objeto del presente trabajo de la serie.

Evaluación de la eficacia de los pigmentos antioxidantes.

Acerca de la evaluación de la eficacia de los pigmentos antioxidantes existe gran profusión de bibliografía, siendo los datos de la misma muy diversos, ya que, generalmente, las investigaciones suelen llevarse a cabo

desde distintos puntos de vista, y el problema es muy complejo y de difícil sistematización. Normalmente, se estudian los pigmentos antioxidantes como componentes de pinturas.

El ensayo fundamental para comprobar la eficacia protectora de una pintura consiste en exponer a la acción del medio las probetas de hierro pintadas con la pintura en estudio.

Cuando se trata de estudiar un pigmento, esta pintura se fabrica amasando el pigmento en cuestión con aceite de linaza crudo puro hasta llegar al "punto de fluidez" y adicionarle luego unas gotas de aguarrás hasta llegar a la consistencia normal para aplicaciones de la pintura con brocha.

Las probetas de hierro antes de ser pintadas han de limpiarse y desengrasarse cuidadosamente por los procedimientos usuales.

Se considera que la eficacia de un pigmento (o pintura) es tanto mayor cuanto más tarde en aparecer la corrosión de la plancha y cuanto menos ostensible sea ésta. Generalmente los ensayos se hacen comparativamente, tomando como prototipo de pigmento antioxidante el minio de plomo. El grado de corrosión se fija por el porcentaje de superficie de hierro cubierta de orín al cabo de un determinado tiempo de exposición a la intemperie.

Como quiera que los "ensayos naturales" de exposición al medio resultan muy largos, de ordinario se recurre a ensayos "acelerados", sometiendo las probetas preparadas, como ya hemos dicho antes, y una vez seca la pintura (mínimo, seis días), a "climas artificiales", en que sucesivamente sufren la acción del agua, vapor de agua, calor, frío, rayos ultravioletas, gas sulfuroso, etc. La duración de estas acciones, orden de las mismas, brusquedad de las variaciones, etc., varían mucho, según las prescripciones normalizadas de cada método particular; pero en todos los casos se procura someter la probeta, en el menor período de tiempo posible, a las más bruscas variaciones y a condiciones mucho más duras que las "naturales".

Precisamente, en el caso de los pigmentos antioxidantes, ha de prestarse atención especial al resultado de los ensayos acelerados, ya que se observa en casi todos los casos que el comportamiento frente al ensayo natural no concuerda con el que ofrece en los ensayos acelerados, y especialmente en el caso de los pigmentos sensibles al gas sulfuroso, dado que se emplea la acción de este gas en todos los ensayos artificiales.

Por esta causa es preciso completar los ensayos acelerados con otra

serie de ensayos químicos, mecánicos y ópticos, del conjunto de los cuales puede obtenerse criterio utilitario suficiente. Los más usados de estos ensayos son los siguientes:

Determinación del consumo específico de aceite, en sus tres puntos fundamentales.

Determinación del hinchamiento por absorción de agua, que se realiza pintando una chapa con una pintura al aceite preparada en la forma indicada anteriormente, dejando secar la pintura seis días, como mínimo, y pesándola; después se sumerge en agua destilada, de la que se saca periódicamente (por ejemplo, cada tres días), y enjugándola cuidadosamente con un papel de filtro y pesándola. De este modo se van determinando las cantidades de agua absorbidas hasta el momento en que se observen destrucciones de la película o haya pérdidas sustanciales de la misma. Para obtener la mayor exactitud posible en la determinación debe hacerse simultáneamente un ensayo en blanco con una chapa sin pintar de eficacia conocida. Deberá anotarse no solamente las variaciones de peso, sino todos cuantos efectos se observen del agua sobre la pintura: formación de ampollas, desprendimiento de la película de su base, corrosión de la chapa, etc.

En realidad, el ensayo que acabamos de describir es el más importante para juzgar sobre la utilidad de un pigmento antioxidante, ya que aquellos pigmentos, con elevado índice de absorción de agua, han de ser desechados definitivamente para pinturas de última mano, y únicamente serán aceptables en imprimaciones en el caso de que fuesen al mismo tiempo "activos" electroquímicamente.

La determinación del pH de los pigmentos se realiza, en general, en la forma siguiente: Se agita cinco gramos de pigmento en polvo con 100 gramos de agua destilada, y al cabo de tres días se filtra; en el líquido obtenido se determina, por el procedimiento clásico, el pH correspondiente al pigmento.

Ensayo de Evans: En la superficie del pigmento utilizada para la determinación del pH se introduce una barra de hierro bien limpia y durante tres semanas se observan las alteraciones superficiales de la misma (formación de orín). Cuanto más pequeñas sean estas variaciones, considera el autor que es tanto mayor la actividad protectora; es decir, la acción del pasivado sobre el hierro. Generalmente el resultado de este ensayo sirve para clasificar un pigmento como activo o como inactivo electroquímicamente.

Aquellos pigmentos inactivos pueden ser buenos si, en cambio, poseen bajo índice de absorción de agua, favorecen el secado y dan películas de buena adherencia ("protección activa").

Evans ha ideado un aparato para determinar el paso de corriente eléctrica que se origina en una chapa pintada que se rasca hasta dejar el hierro al descubierto y que pasa de la pintura al hierro cuando la chapa en cuestión se sumerge en una solución de bicarbonato sódico, manteniéndola cubierta con papel de filtro. Evans considera que la relación existente entre la corriente y la aparición de la corrosión demuestra que ésta es de origen primordialmente electroquímico: los iones ferrosos se forman en cantidad que es acusada por la intensidad de la corriente y después aparece la oxidación electroquímica, y la intensidad de corriente crece en proporción a la velocidad de corrosión.

La *reactividad* del pigmento con un vehículo se ensaya amasando aquél con éste y se coloca la preparación en un portaobjetos, dejándola en reposo a la luz del día, o mejor aún, a la luz ultravioleta, durante un mes. Al propio tiempo, otra porción mayor de la pasta vehículo-pigmento se dispone sobre otra placa de vidrio mayor y se somete a la misma iluminación que al portaobjetos, durante el mismo tiempo. Al cabo del tiempo citado se examina el portaobjetos al microscopio para reconocer si se han formado jabones, en cuyo caso se toman algunas porciones de la masa principal y se extrae con éter, con lo que se encontrará en el extracto el metal correspondiente al grado de formación de jabones.

Retardo de la formación de orín: Se pinta por ambas caras y los cantos una chapa de hierro de espesor no inferior a un milímetro, bien limpia y pulimentada, con una pintura preparada en la forma normal ya citada anteriormente. Una vez perfectamente seca la pintura, se mantiene sumergida en agua durante un período suficientemente largo para que se llegue a observar la formación de orín. Se establece una escala de "grados" de corrosión, asignando, por ejemplo, el grado 0 al mínimo de corrosión y el grado 10 al de corrosión más intensa.

Ensayo de corrosión, según Rossmann: Se utilizan hojas de afeitar, que, una vez bien limpias, se recubren de una capa de pintura de un espesor de 0,01 milímetros. Una vez secas las capas de pintura, se someten, alternativamente, a la acción del agua y a la de la luz ultravioleta. Terminado el ensayo, se quita la capa de pintura, y mediante pesada se determina la pérdida de hierro debida a la corrosión.

Ensayo de la permeabilidad al agua: Se han descrito muchos aparatos, algunos de complicación extraordinaria, para esta determinación, si bien existen procedimientos eficaces prácticamente, y muy sencillos, que pueden utilizarse, tal como el preconizado por Wagner, consistente en recubrir la capa de pintura con sulfato de cobre finamente pulverizado; en el caso de que la película sea permeable al agua, en los poros se observa un depósito de cobre metálico. También puede operarse recubriendo una chapa de cinc con la pintura preparada con el pigmento en la forma usual, y después de expuesta la chapa al ensayo de resistencia a la intemperie, se espolvorea con sulfato de cadmio; en los puntos de permeabilidad de la película se separa cadmio metálico negro.

El ensayo realizado de cualquiera de estas maneras es muy sensible, si bien únicamente sirve para determinar la permeabilidad al agua.

Ensayo de permeabilidad a las radiaciones: Se puede usar cualquiera de los métodos clásicos para la determinación de la permeabilidad a la luz, si bien el más sencillo es el preconizado por Wagner, consistente en aplicar las pinturas preparadas en la forma usual sobre placas de vidrio, y una vez bien seca la pintura, colocarlas sobre papel fotográfico Agfa-Brovira, sometiendo luego el conjunto a la acción de la lámpara de cuarzo en una prensa de copias fotográficas. Al cabo de una hora se revelan los papeles así expuestos, como una prueba en blanco realizada exponiendo el mismo papel fotográfico a la luz detrás de una placa de vidrio sin pintar. Se determina fotométricamente el grado de ennegrecimiento del que se deduce la permeabilidad a las radiaciones.

Realizados todos o algunos de estos ensayos complementarios del de resistencia a la intemperie artificial, es posible deducir el valor real de un pigmento, dando a cada uno de los resultados obtenidos un valor relativo, cuya suma dará el valor relativo del pigmento.

Del conjunto de los ensayos realizados, Wagner llega a una serie de conclusiones de carácter general:

1.º Unicamente existe relación entre la adherencia, el grado de corrosión interfacial (superficie protegida-película protectora) y el grado de hinchamiento en el caso de pigmentos de acción protectora puramente mecánica.

2.º Los valores mínimos para el índice de hinchamiento y grado de corrosión interfacial y el máximo de adherencia se obtienen (en películas de aceite de linaza) en el caso de la formación de jabones de plomo.

3.º El valor del grado de hinchamiento no permite en modo alguno dilucidar el valor de la acción protectora de un pigmento en el caso de que éste sea "activo" electroquímicamente. Ahora bien, un pigmento de elevado índice de hinchamiento en ningún caso podrá emplearse para una pintura de última mano, sean cuales fueran sus restantes características.

4.º El ensayo de Evans da valores directamente proporcionales al grado de corrosión interfacial e inversamente proporcionales a la adherencia.

5.º El hinchamiento disminuye en un 15 por 100 con la introducción de grupos básicos. Mediante la adición de cromatos solubles puede disminuir considerablemente el grado de corrosión interfacial, si bien el hinchamiento aumenta notablemente.

Blom, basándose en ensayos de resistencia a la intemperie acelerados, establece una serie de eficacia. Asimismo lo hace Nelson.

Rossmann y Haug han estudiado la eficacia de una serie de sistemas de protección a dos manos y una mano, mediante ensayos acelerados de resistencia a la intemperie

Wagner, basándose en ensayos de exposición a la intemperie durante dos años y en otros ensayos acelerados, llega a la conclusión de que todos los pigmentos que no contienen plomo dan peor resultado en los ensayos acelerados que en los ensayos de resistencia a la intemperie natural. El mismo autor estudia la influencia de la adición de un 10 por 100 de cromato de plomo a diversos pigmentos.

La protección activa.

Muy diversos autores se han ocupado del problema de la protección activa de los pigmentos. Mientras que muchos de ellos comparten la opinión de la existencia de una protección activa, es decir, de la posibilidad de una inhibición electroquímica, otros varios niegan la posibilidad de que los pigmentos puedan ejercer acción alguna protectora de tipo electroquímico y defienden esta posición arguyendo, ante todo, que es completamente imposible que se establezca el necesario contacto físico entre las partículas de pigmento —que en las pinturas se encuentran rodeadas, podiéramos decir bloqueadas, por una capa de vehículo— y el metal protegido por la pintura.

No obstante, y aun cuando existan discrepancias sobre cuál es el mecanismo de dicha acción, es evidente, y así lo han confirmado una serie de trabajos, que con la aplicación de determinados pigmentos en forma de pintura sobre la superficie del metal se obtiene una disminución de la tendencia a la disolución de éste.

Quizá la tendencia más generalizada es a considerar que aquellos pigmentos que ejercen una protección activa actúan ocasionando un pasivado por formación sobre la superficie del hierro de una fina capa protectora insoluble, que pudiéramos decir pertenece a la propia red metálica.

Sin entrar en el detalle o consideraciones sobre el mecanismo de la corrosión de las planchas de acero por la acción del agua de mar, hay que considerar que el ideal para evitar la corrosión sería un material capaz de formar sobre la plancha una película muy fina y perfectamente impermeable a fin de que no permitiese el contacto del agua de mar con el acero y perfectamente irrompible con el mismo objeto.

Ahora bien, no existe en absoluto ningún cuerpo que en los espesores en que se aplican las capas de pintura sea perfectamente impermeable, y por otro lado todas las pinturas conocidas, aun las de resistencia mecánica más elevada, por los inevitables choques y golpes a que está sometido el casco, rozamientos, e incluso la acción mecánica de la incrustación, sufren deterioros, roturas y desprendimientos que dejan zonas, aun cuando sólo sean puntuales, en contacto directo del agua de mar, y es evidente que el ataque de las planchas de acero desnudas, aunque sólo sea en áreas muy reducidas, es de gran importancia.

Por ello, en la pintura de primera mano o antioxidantes ha de considerarse como fundamental, además de las propiedades que pudiéramos llamar aislantes, es decir, aquellas que permiten que el acero no entre o entre lo menos posible en contacto con el medio que le ataca, aquellas otras propiedades que proporcionan una protección activa, es decir, aquellas que permiten que, aun cuando entre en contacto el hierro con el agua de mar, el ataque sea lo más reducido posible y disminuya el efecto que tendría lugar en el hierro no protegido activamente.

Es evidente que el criterio más científico, y a la vez más sencillo y práctico, para expresar la tendencia al ataque de un metal por un electrolito es la medida del potencial del electrodo formado por el metal electrolito, frente a un electrodo normal.

El método tiene, no obstante, algunas dificultades experimentales,

y, pese a que a primera vista pudieran aparecer evidente la facilidad de ejecución y la exactitud de los resultados, es preciso estudiar una serie de detalles y ajustar la técnica convenientemente para obtener resultados útiles en la práctica.

El asunto ha sido estudiado por diversos investigadores, si bien ni el número de trabajos, ni el de investigadores dedicados a esta cuestión, son muy grandes, si se considera la importancia y dificultad del tema.

Puede considerarse que el primer trabajo importante sobre la medida del potencial electródico de planchas pintadas y sumergidas en agua de mar, a fin de comprobar la protección, fué realizado por Burns Haring (1) en 1936, y posteriormente ha sido utilizado por otros diversos autores.

Burns y Haring estudiaban el potencial de las superficies metálicas sumergidas en el medio corrosivo, antes de pintarlas y después de pintarlas, considerando que la disminución de los potenciales significaba actividad protectora, mientras que la permanencia del mismo potencial indicaba una protección puramente mecánica. No obstante, el primitivo método de estos autores no parecía dar resultados completamente satisfactorios y se observaron una serie de fenómenos secundarios que requerían buscar explicación "ad hoc".

Haring y Gibney (2) estudiaron una técnica modificada, en la cual se realizaban las medidas de los potenciales electródicos en una atmósfera de nitrógeno, la que es errónea por no ajustarse a la realidad.

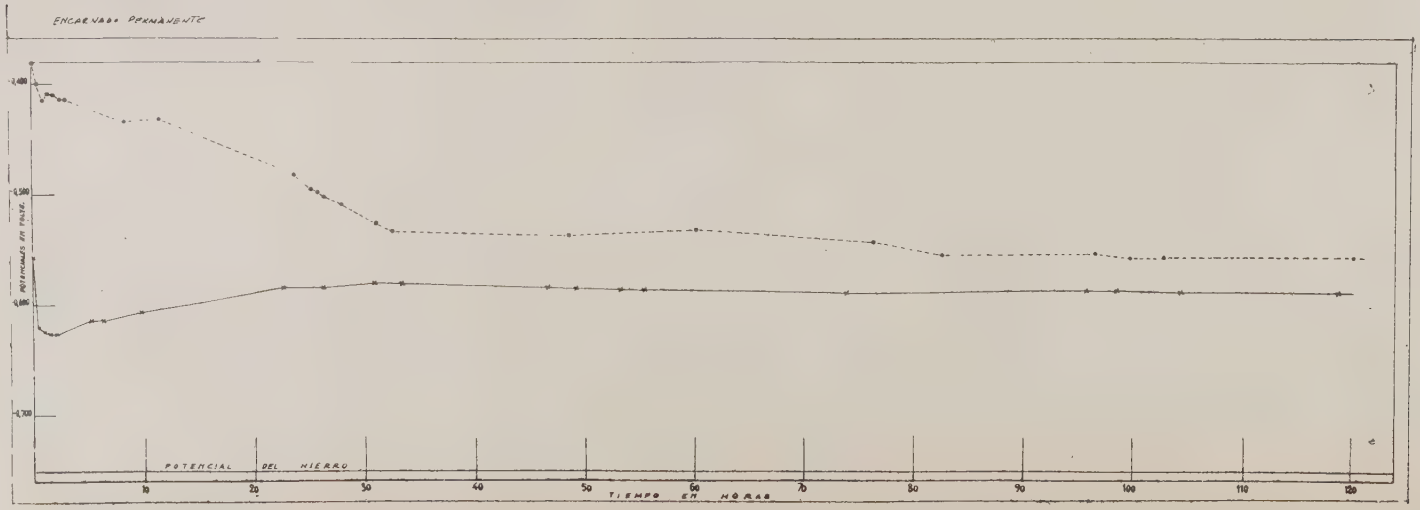
Wormwell y Brasher (3) estudiaron el primitivo método de Burns y Haring, llegando a la conclusión de que era preciso revisar esta técnica a fin de poderla utilizar como criterio de protección de las pinturas para los metales. Aquellos autores estudiaron las curvas potencial-tiempo en períodos más largos de los que emplearon Burns y Haring en el trabajo primitivo.

Ello les permitió reconocer las formas características de las curvas y la relación de las mismas con los fenómenos que tienen lugar en la capa protectora del metal.

Posteriormente, otro trabajo (4) de los mismos autores amplía el procedimiento con la medida de las resistencias eléctricas y capacitancias.

Bacon, Smith y Rugg (5) han descrito el empleo de un método eléctrico que puede utilizarse como criterio para evaluar las velocidades relativas de inutilización de las pinturas aplicadas sobre acero y sumergidas en el agua de mar.

NÚMERO 1.—Chapa de hierro en agua de mar natural.



NÚMERO 2.—Pintura óxido de hierro rojo natural en agua de mar natural.—*Pintura integra* ..... *Pintura rayada* ———.

Estos autores expresan sus resultados en forma de logaritmo de la resistencia en función del tiempo, calculándose los valores de la resistencia a partir de las medidas de los potenciales electródicos de las placas pintadas, medidos con relación a un electrodo normal de calomelanos. Los autores no indican la forma de las curvas potencial-tiempo obtenidas.

Muy recientemente, Wormwell y Brasher (6) han hecho un nuevo estudio de la forma de las curvas potencial-tiempo, obtenida sumergiendo planchas de acero pintadas en agua de mar artificial.

Estos autores llegan a la conclusión de que durante las primeras horas se obtienen una serie de variaciones bastante notables, ya que, continuando las medidas durante períodos largos, que en el trabajo en cuestión han sido de unos cuatro meses, se puede llegar a tener la forma característica de la curva potencial-tiempo.

Los autores han estudiado la pérdida de peso de las chapas en relación con la forma de las curvas potencial-tiempo, y han considerado la influencia del espesor de la pintura, tratamiento del acero, tipo de pintura, etc.

Como conclusión concreta de su trabajo, indican que la técnica de medida de los cambios de potencial electródico del acero pintado, sumergido en el agua de mar artificial, puede suministrar una información muy útil sobre la resistencia a la corrosión de los aceros protegidos con pintura en las condiciones en que ordinariamente se encuentran los cascos de acero de los buques.

Objeto de nuestro trabajo.—Después de estudiada la bibliografía sobre el tema, y considerando el objeto primordial de esta serie de trabajos que hemos expuesto repetidamente, hemos creído que lo más interesante de las determinaciones que habíamos de realizar se refería a dilucidar si efectivamente del estudio electroquímico se podían deducir consecuencias aplicables a la práctica y que pudiesen ser utilizadas como criterio de la acción protectora, y por otro lado a establecer los principios de la ordenación de una técnica que nos permitiese el estudio en cuestión.

Trabajos preliminares.—En nuestros primeros ensayos comenzamos realizando varias series de determinaciones utilizando chapas de hierro idénticas y sometidas al mismo tratamiento previo a su pintura. Para estos primeros ensayos se utilizaron cuatro pinturas al aceite de formulación clásica y cuyos pigmentos eran, respectivamente: minio de plomo electrolítico, amarillo de cromo, óxido de hierro rojo natural y albayalde.

Se realizaban las determinaciones de potencial entre el electrodo normal de calomelanos y los formados por el agua de mar (*) y las chapas de hierro desnudas, protegidas con cada una de las pinturas (ambas caras y los cantos) y las mismas rayadas de forma que una parte de la plancha de hierro quedase al descubierto y en contacto del agua de mar.

Se determinaba el potencial a intervalos regulares, prosiguiendo la observación durante varios días y trazando las gráficas potencial-tiempo.

Terminada la serie, se eliminaba con todo cuidado la pintura de las planchas rayadas y se observaba el aspecto de la zona que, no protegida, había estado expuesta a la acción directa de agua de mar durante las determinaciones.

En estos ensayos previos se pudo observar que había unas regularidades bien marcadas en el comportamiento electroquímico de las distintas pinturas, y, sobre todo, que podía establecerse una cierta correlación entre los potenciales que pudiéramos llamar de equilibrio a que se llegaba en cada caso y la intensidad con que se había realizado el ataque de la plancha.

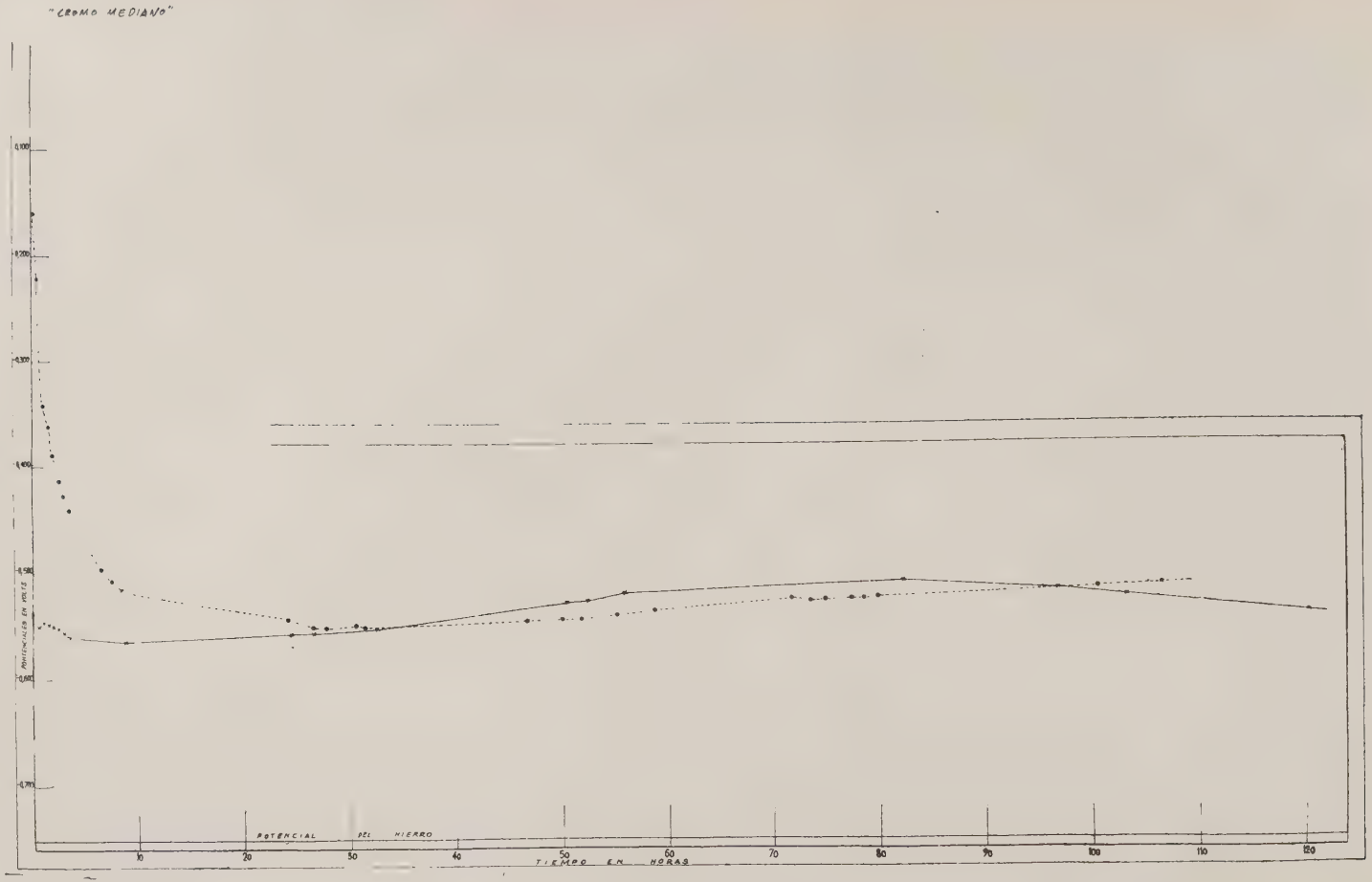
Las figuras 1 a 5 indican las curvas obtenidas en los ensayos preliminares, y las fotografías 6 a 9 (láminas I y II) corresponden a los aspectos de las planchas pintadas y rayadas a que se refieren las determinaciones de aquellas curvas. El simple examen comparativo de dichas curvas y fotografías demuestra claramente la existencia de la correlación a que nos hemos venido refiriendo.

Ahora bien; pese a las regularidades observadas, al realizar nuevas determinaciones empleando agua de mar de otra procedencia, se observó que los valores obtenidos no correspondían exactamente a los encontrados en las series anteriores; y como interesaba especialmente obtener resultados lo más normalizados posibles, empleamos en los ensayos posteriores un agua de mar artificial, preparada según se indica más adelante.

Al propio tiempo estudiamos detenidamente todos los detalles, de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos previos estableciendo ya el método operatorio definitivo.

Método operatorio.—Hemos de considerar principalmente: clase y tratamiento previo de las planchas de hierro, clases de pintura y forma

(*) Natural, del Mediterráneo, zona de Málaga.



NÚMERO 3.—Pintura cromo mediano en agua de mar natural.—*Pintura íntegra* ..... *Pintura rayada* ———.

de aplicación, composición del agua de mar, tipo de aparato empleado para realizar las medidas, realización de las medidas.

Clase y tratamiento previo de las chapas de hierro.—Se emplearon probetas de hierro de un milímetro de espesor, y rectangulares de 70 × 50 mm.

Se utilizaron chapas de hierro procedentes de "Altos Hornos de Vizcaya, S. A.", del tipo comercial denominado "chapa negra", preparando todas las probetas utilizadas en los ensayos a partir de una misma chapa.

Las probetas se sometieron a un ataque previo por ácido clorhídrico y a un desbastado en pulidora. Antes del pintado (o de la inmersión, en el caso del estudio del potencial del hierro) se sometieron a un nuevo pulido con "lija de agua" núm. 320 C, desengrasándolas seguidamente.

Clases de pinturas utilizadas y forma de aplicación.—Se han utilizado ocho tipos de pinturas de composiciones típicas, empleando como vehículo en todos los casos el aceite de linaza, vehículo clásico y reconocidamente de baja calidad en cuanto a impermeabilidad se refiere, ya que nos interesaba en este caso especialmente estudiar la calilad de los pigmentos en un vehículo típico y conocido y que no contribuya favorablemente a la protección frente al agua de mar.

En todos los casos se han preparado pinturas al aceite de la formulación típica, empleando pigmentos de uso clásico, de producción nacional y de la calidad usual en el comercio. Se ha empleado siempre aceite de linaza de producción nacional, refinado, decolorado y cocido durante ocho horas a 200° con una mezcla de litargirio y óxido de manganeso.

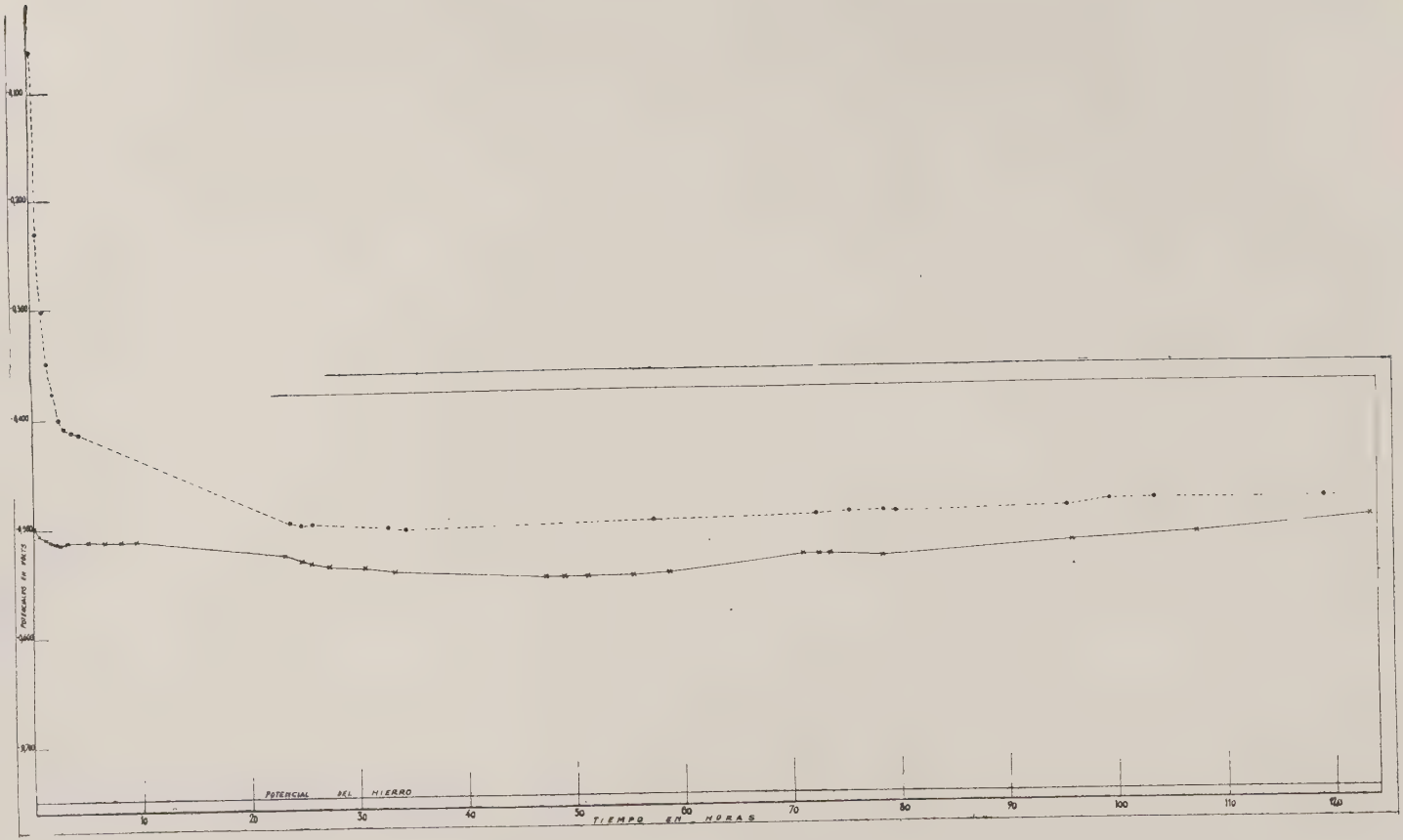
Se ha utilizado la cantidad de aceite precisa para llegar al punto de fluidez, sin agregar ninguna clase de disolvente. En todos los casos las pinturas se han preparado semiindustrialmente, refinándolas en la forma usual.

La composición de las pinturas utilizada era la siguiente:

Número I. Minio de plomo: Minio de plomo electrolítico, 55 partes; sulfato de bario, 15; aceite de linaza cocido, 30.

Número II. Cromato de plomo: Amarillo de cromo medio, 62 partes; sulfato de bario, 10; aceite de linaza cocido, 28.

Número III. "Cromo mediano": Amarillo de cromo mediano, 75 partes: aceite de linaza, 25. (El amarillo de cromo mediano es un pigmento adquirido en el comercio y cuya composición era: cromato de plomo, 10 partes; sulfato de bario, 90.)



NÚMERO 4.—Pintura minio en agua de mar natural.—*Pintura integra* ..... *Pintura rayada* —— · ·

Número IV. Cromato de cinc: Amarillo de cinc claro, 56 partes; sulfato de bario, 22; aceite de linaza, 22.

Número V. Albayalde: Albayalde ordinario, 55 partes; sulfato de bario, 15; aceite de linaza, 30.

Número VI. Gris plata: Albayalde ordinario, 54 partes; óxido de hierro negro, 3; sulfato de bario, 11; aceite de linaza, 30.

Número VII. Oxido de cinc: Oxido de cinc sello blanco, 35 partes; sulfato de bario, 20; aceite de linaza, 45.

Número VIII. Oxido de hierro rojo: Oxido de hierro natural lavado (95 % Fe_2O_3), 68 partes; aceite de linaza, 32.

Una vez preparadas las chapas en la forma que se ha indicado se procedía a pintarlas.

Se pintaban las nueve décimas partes de la superficie por ambas caras, así como también los cantos, muy cuidadosamente, empleando un pincel fino y extendiendo bien la pintura de forma que quedasen capas muy uniformes. Se dejaban secar al aire, disponiéndolas verticalmente sujetas de un gancho.

En todos los casos se aplicaron dos manos de pintura, con un intervalo de una a otra de cuatro días.

La última capa se dejaba secar también durante cuatro días antes de comenzar la determinación de los potenciales.

Composición del agua de mar.—La composición empleada fué la de Lyman y Fleming (1940), que a continuación se expone:

Cloruro sódico	23,476 g.
Cloruro magnésico	4,981 g.
Cloruro cálcico	1,102 g.
Cloruro potásico	0,664 g.
Bromuro potásico	0,096 g.
Sulfato sódico (anhidro)	3,917 g.
Bicarbonato sódico	0,192 g.
Acido bórico	0,026 g.
Agua destilada	965 c. c.

Tipo de aparato para realizar las medidas.—Las determinaciones de los potenciales electródicos fueron realizadas con un potenciómetro Lautenschläger. Este aparato efectúa las medidas de los potenciales según el método de compensación.

Realización de las medidas.—Como ya se ha dicho anteriormente, fueron efectuadas determinaciones de potenciales entre el electrodo normal de calomelanos y los electrodos formados por el agua de mar y las chapas de hierro desnudas y pintadas y rayadas de forma que el hierro quede al descubierto y en contacto con el agua de mar.

El rayado de las pinturas, sin herir las chapas, fué realizado una vez transcurrido el tiempo de secado. En todas las probetas pintadas fueron trazadas dos rayas paralelas de una longitud de 15 milímetros.

Las probetas sumergidas en el agua de mar fueron unidas con el polo negativo del potenciómetro, y los electrodos de calomelanos, con el positivo.

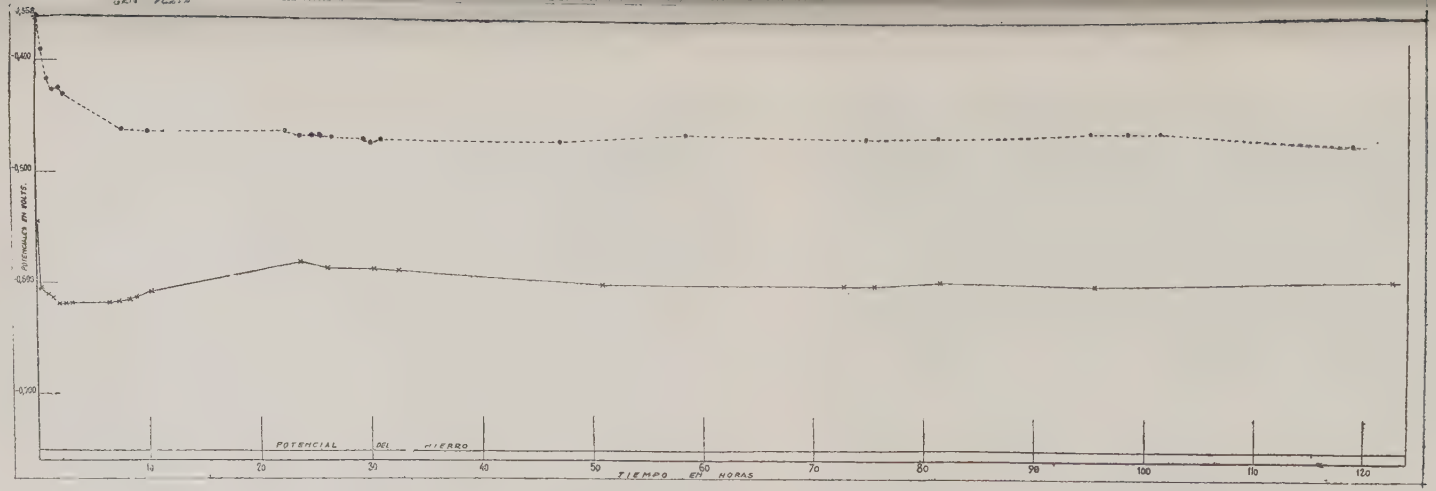
Inmediatamente se comenzó a efectuar las medidas de la manera siguiente:

a) Después de conectados el acumulador y el elemento normal (pila Weston) al circuito de compensación, se varió la resistencia compensadora hasta el punto en que apretando un instante el botón del interruptor el galvanómetro no marcaba el paso de corriente.

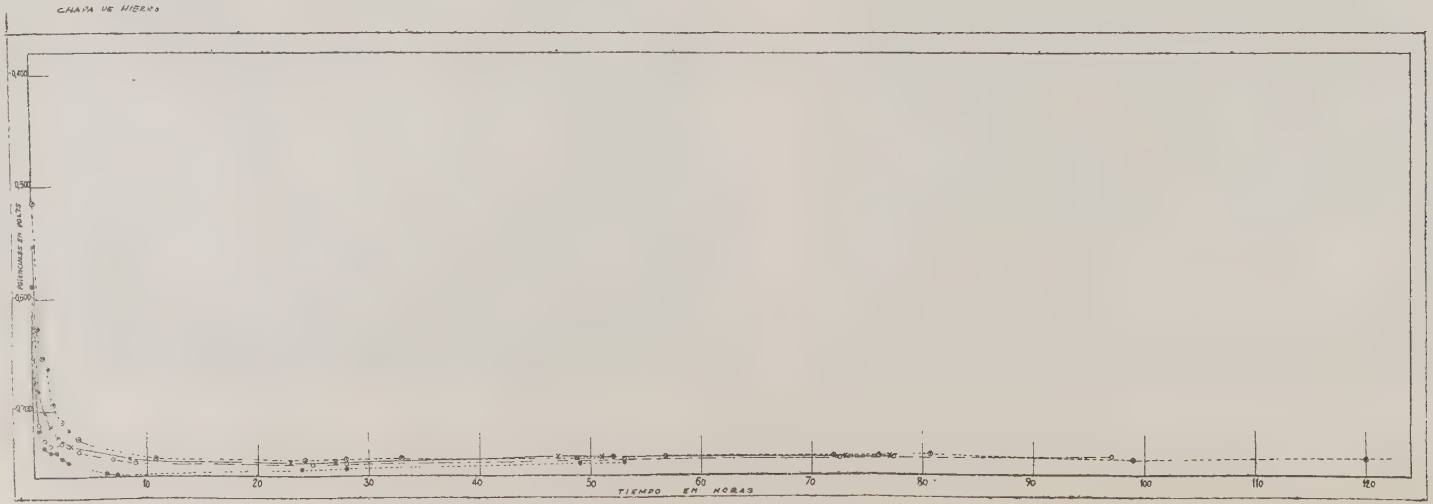
b) Después de conectar el sistema cuyo potencial va a ser medido en el circuito de compensación, se fué cambiando la posición del contacto del potenciómetro hasta que apretando el interruptor la aguja del galvanómetro no acusó el paso de corriente. Esta posición da en la escala el valor del potencial en milivoltios.

Resultados experimentales.—Los cuadros 1 al 9 resumen los valores hallados en la determinación de los potenciales. El primero de ellos se refiere a las planchas de hierro desnudas, y los restantes, a los potenciales de las planchas de hierro pintadas con las distintas pinturas y rayadas en la forma indicada anteriormente.

Los gráficos 10 a 18 corresponden a la representación de las curvas obtenidas a partir de los datos anteriores y las fotografías 19 a 30 (láminas III a VIII) representan algunos de los aspectos de la corrosión en las chapas que han sido utilizadas para las determinaciones de los potenciales en los distintos casos.



NÚMERO 5.—Pintura gris de plata en agua de mar natural.—*Pintura rayada* ..... *Pintura integra* ———.



NÚMERO 10.—Chapa de hierro en agua de mar artificial.

CUADRO NÚMERO 1

PROBETAS DESNUDAS

Potenciales del hierro en milivoltios.

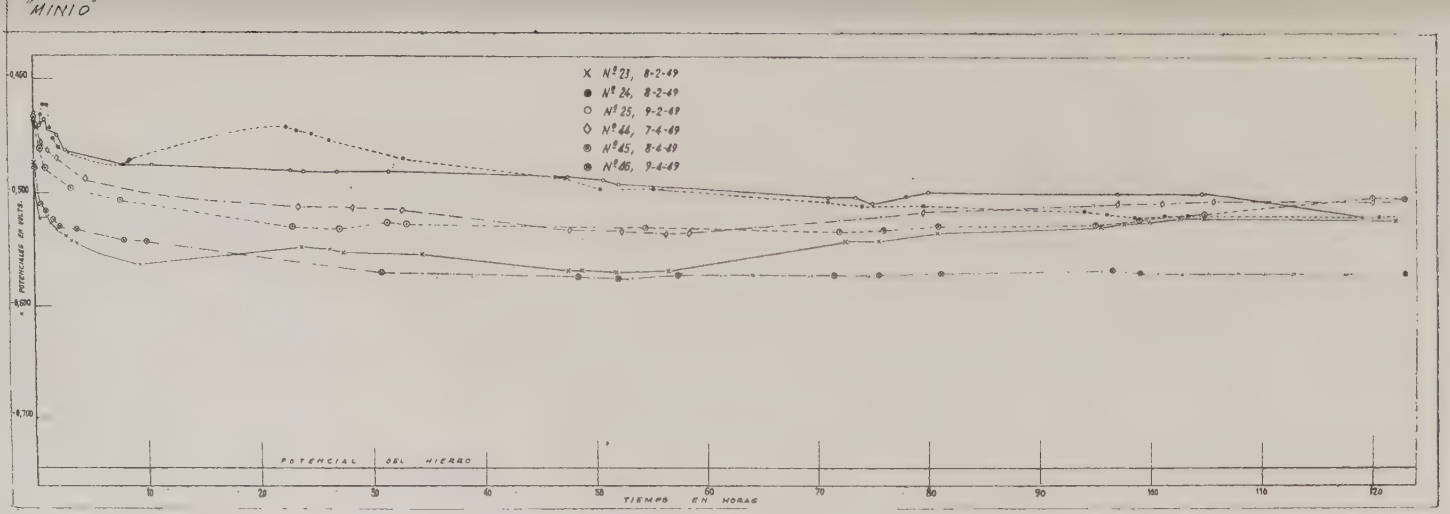
Tiempo en horas.	PROBETAS			
	Primera.	Segunda.	Tercera.	Cuarta.
0	552	588	654	514
0,5	682	718	714	626
1	702	734	726	652
2	724	738	732	694
2,5	—	—	730	710
3	732	—	—	718
4	—	—	737	726
6,5	—	758	—	—
7	—	—	744	—
7,5	—	759	—	—
9	746	—	749	—
11	—	—	—	744
23	748	—	—	—
24	—	754	—	746
25	—	—	750	—
27	748	—	—	—
28	—	754	749	746
33	—	—	—	746
47	744	—	—	—
49	—	750	—	746
51	744	—	—	—
52	—	—	—	744
53	—	749	745	—
57	—	—	—	744
70	—	745	—	—
72	—	—	—	743
72,5	—	—	744	—
73	744	—	—	—
76	—	—	—	743
77	744	—	744	—
81	—	—	—	742
92	744	—	—	—
97	—	—	744	—
99	—	—	—	746
120	—	—	—	744
130	—	—	—	744

Número 6.—Pintura amarillo de cromo.

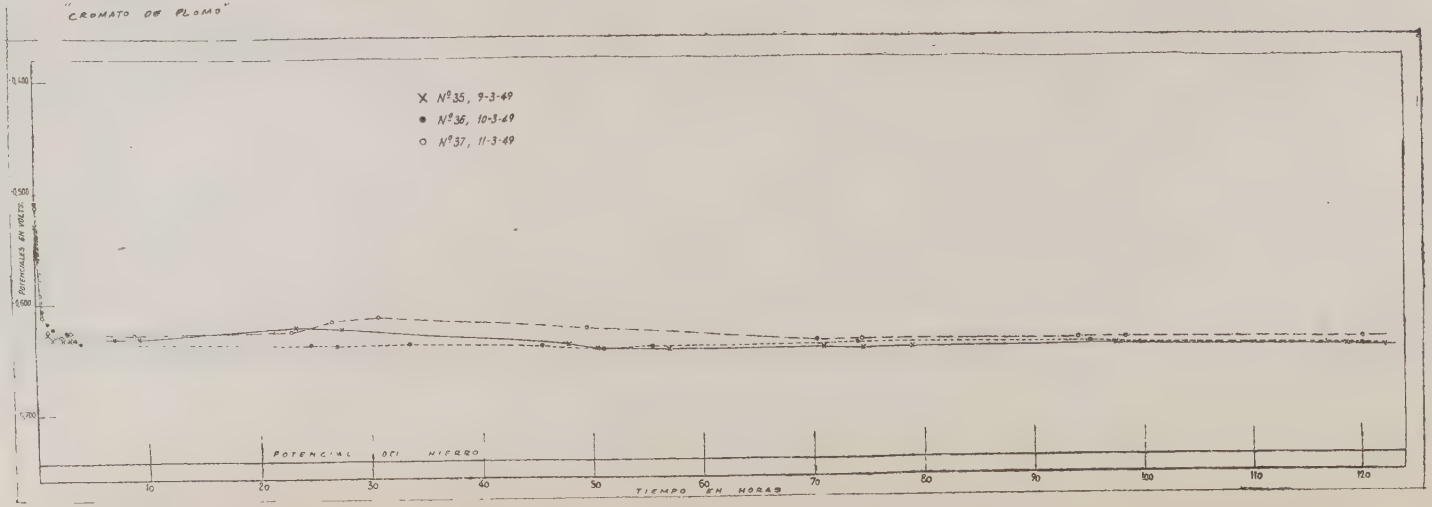
Número 7.—Pintura gris de plata.

NÚMERO 8.—Pintura minio.

NÚMERO 9.—Pintura óxido de hierro rojo natural.



NÚMERO 11.—Pintura minio en agua de mar artificial.



NÚMERO 12.—Pintura cromato de plomo en agua de mar artificial.

CUADRO NÚMERO 2

PINTURA N.º I: MINIO DE PLOMO

Potenciales, en milivoltios.

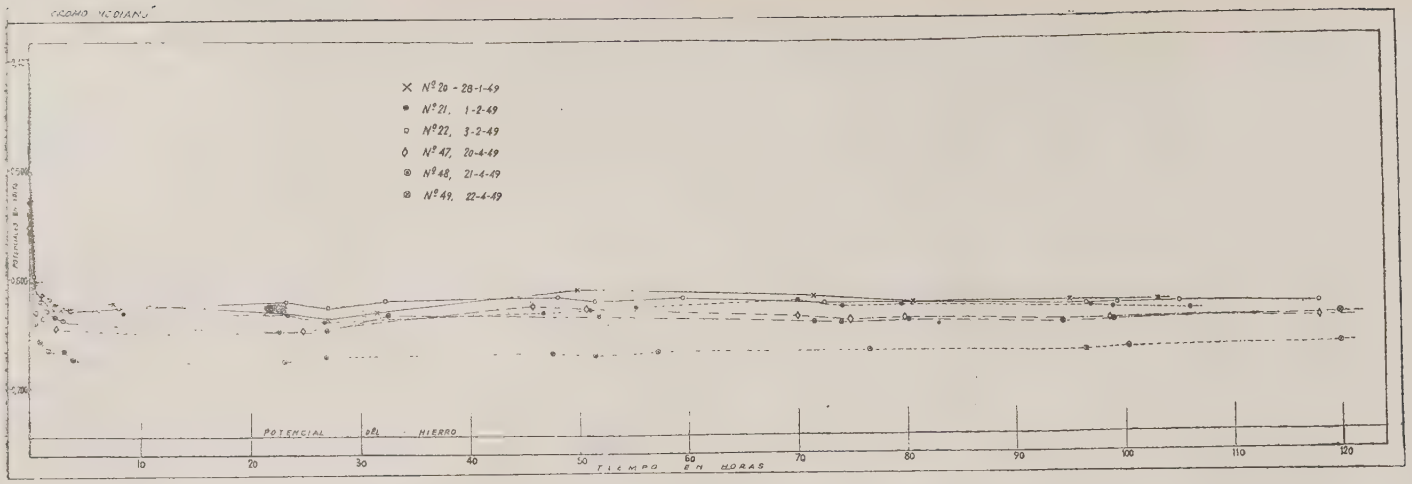
Tiempo en horas.	PROBETAS					
	Núm. 23	Núm. 24	Núm. 25	Núm. 44	Núm. 45	Núm. 46
0	474	442	438	430	454	478
0,5	523	441	442	448	461	510
1	521	422	435	462	478	515
1,5	525	443	443	—	482	—
2	531	460	450	469	—	530
3	538	—	463	—	495	—
4	544	—	—	—	—	532
8	—	476	—	—	507	542
8,5	—	471	—	—	—	—
9,5	564	—	476	488	—	—
10	—	—	—	—	—	544
23	—	—	481	—	530	—
23,5	—	—	—	513	—	—
24	548	445	482	—	—	—
26	550	454	—	—	—	—
27	553	—	482	—	532	—
31	—	—	—	—	—	570
32	—	—	482	—	—	—
33	—	470	—	517	—	—
34	554	—	—	—	528	—
46	—	486	—	—	—	—
47	—	486	485	—	—	—
48	568	—	—	532	—	573
50	—	496	—	—	—	—
51	—	—	488	—	—	—
52	570	—	492	534	—	575
55	—	496	—	—	531	—
56	—	—	—	536	—	—
57	568	—	—	—	—	572
58	—	—	—	534	—	—
71	—	508	504	—	—	—
72	543	—	—	—	534	574
74	—	512	504	—	—	—
75	543	—	—	—	—	573
76	—	—	—	—	533	—
78	—	—	504	—	—	—
80	—	512	500	517	—	—
81	536	—	—	—	530	572
94	—	516	—	—	—	—
95	—	—	—	—	528	—
96	530	520	—	—	—	—
97	—	—	502	510	—	568
98	527	—	—	—	—	—
99	—	522	—	—	524	572
100	526	—	—	—	—	—
101	—	521	—	510	—	—
102	523	—	—	—	—	—
103	—	521	—	—	—	—
105	523	—	502	—	520	—
106	—	—	—	508	—	—
119	—	—	522	—	—	—
120	—	—	—	508	505	—
121	—	522	527	—	—	—
122	525	—	—	—	—	—
123	—	—	—	—	506	572

CUADRO NÚMERO 3

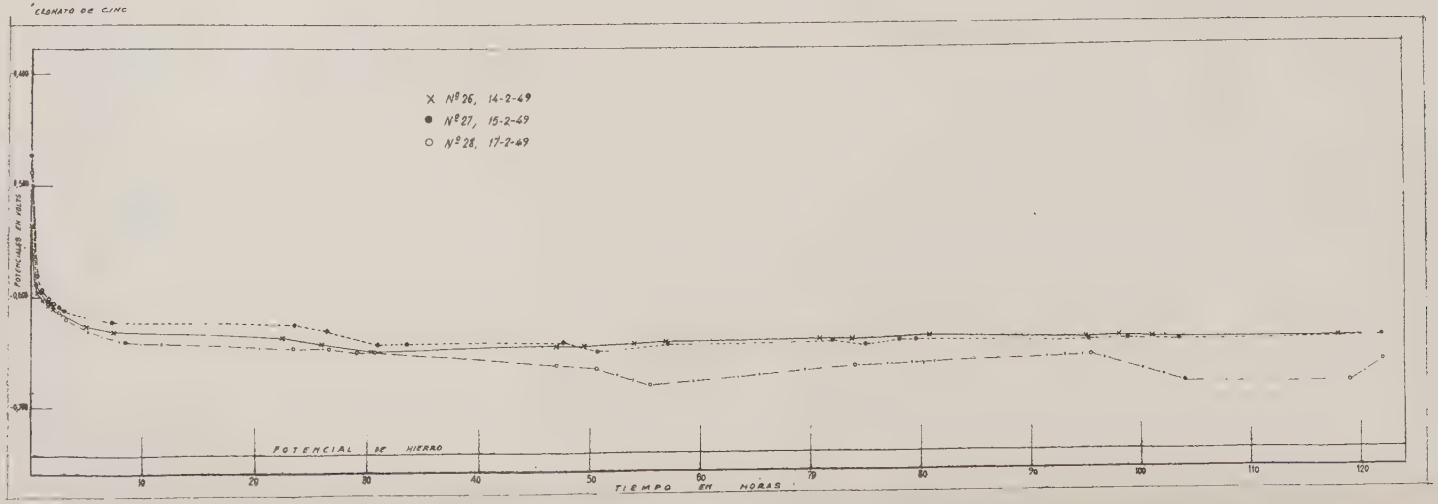
PINTURA N.º II: CROMATO DE PLOMO

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	PROBETAS		
	Núm. 35	Núm. 36	Núm. 37
0	528	508	512
0,5	610	605	610
1	626	618	624
1,5	632	622	628
2	632	—	629
3	633	626	625
4	—	636	—
7	632	—	—
9	—	—	629
23	622	—	626
24,5	—	638	—
26	—	—	617
27	624	640	—
31	—	—	613
33,5	—	637	—
47,5	—	640	—
48	638	—	—
49	—	—	623
51	642	642	—
55,5	—	641	—
57	643	—	—
70	—	—	637
71	642	—	—
74,5	644	638	636
79	644	—	—
94	—	—	639
95	—	642	—
98	643	—	639
99,5	—	644	—
118	644	—	—
120	—	644	638
122	644	—	—



NÚMERO 13.—Pintura cromo mediano en agua de mar artificial.



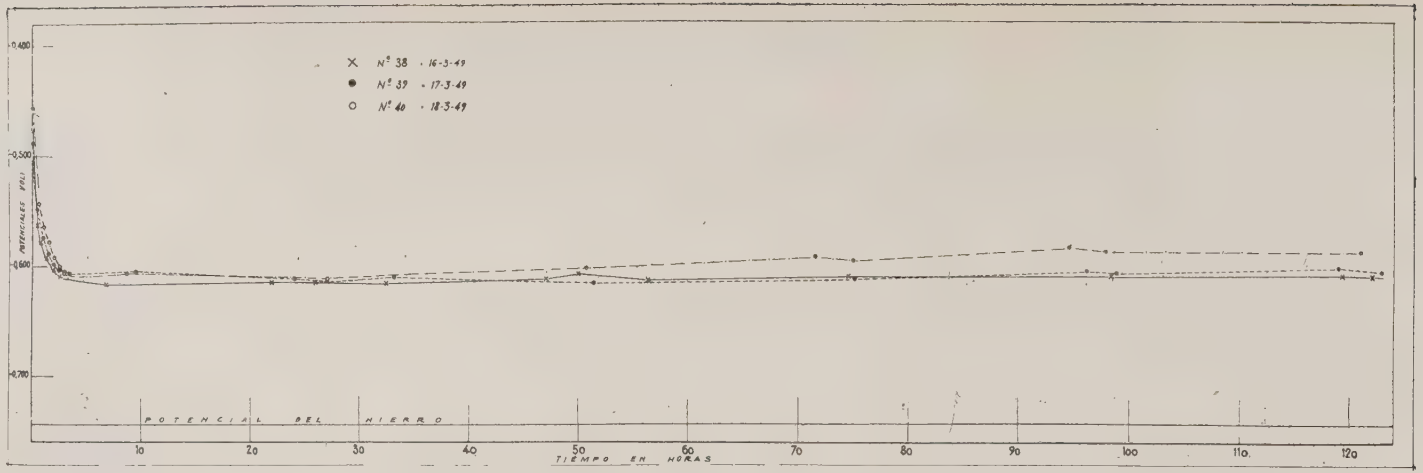
NÚMERO 14.—Pintura cromato de cinc en agua de mar artificial.

CUADRO NÚMERO 4

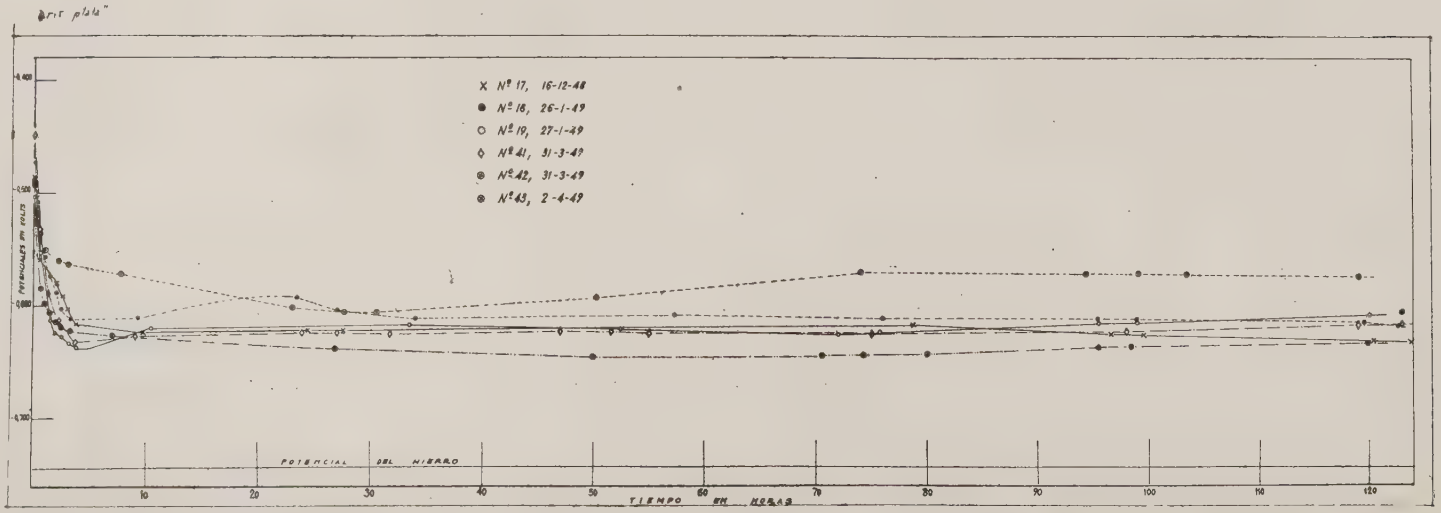
PINTURA N.º III: CROMO MEDIANO

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	PROBETAS					
	Núm. 20	Núm. 21	Núm. 22	Núm. 47	Núm. 48	Núm. 49
0	524	525	500	550	555	538
0,5	604	602	597	629	639	605
1	616	612	—	636	655	618
1,5	621	—	616	644	—	—
2	626	621	—	—	664	633
3	626	—	—	—	664	636
4	—	—	626	—	671	—
8	620	628	624	—	—	—
22	—	—	—	644	—	647
23	630	631	619	—	674	—
24	635	638	625	—	—	—
25	—	—	—	646	—	—
27	—	—	—	—	670	645
32	—	—	619	—	—	632
46	630	—	—	624	—	—
47	—	630	—	—	667	—
48	—	—	616	—	—	—
50	609	—	—	—	—	—
51	—	627	620	626	—	—
52	—	—	—	—	669	633
55	—	626	—	—	—	—
57	—	—	—	—	660	—
59,5	—	—	617	—	—	—
70	—	621	—	635	—	—
72	618	—	623	—	—	639
74	—	627	—	—	—	644
75	—	—	—	640	—	—
77	—	—	—	—	667	—
79	—	625	—	—	—	—
80	624	—	—	639	—	640
94	—	—	—	—	—	642
95	622	—	—	—	—	—
96	—	—	625	—	668	—
97	—	627	—	—	—	—
99	—	630	626	640	—	641
103	624	—	—	—	—	—
105	—	—	625	—	665	—
107	—	628	—	—	—	—
118	—	—	—	638	—	—
119	—	—	624	—	—	—
120	—	—	—	—	662	636
123	—	—	—	—	659	—
129	—	—	—	—	657	—



NÚMERO 15.—Pintura albayalde en agua de mar artificial.



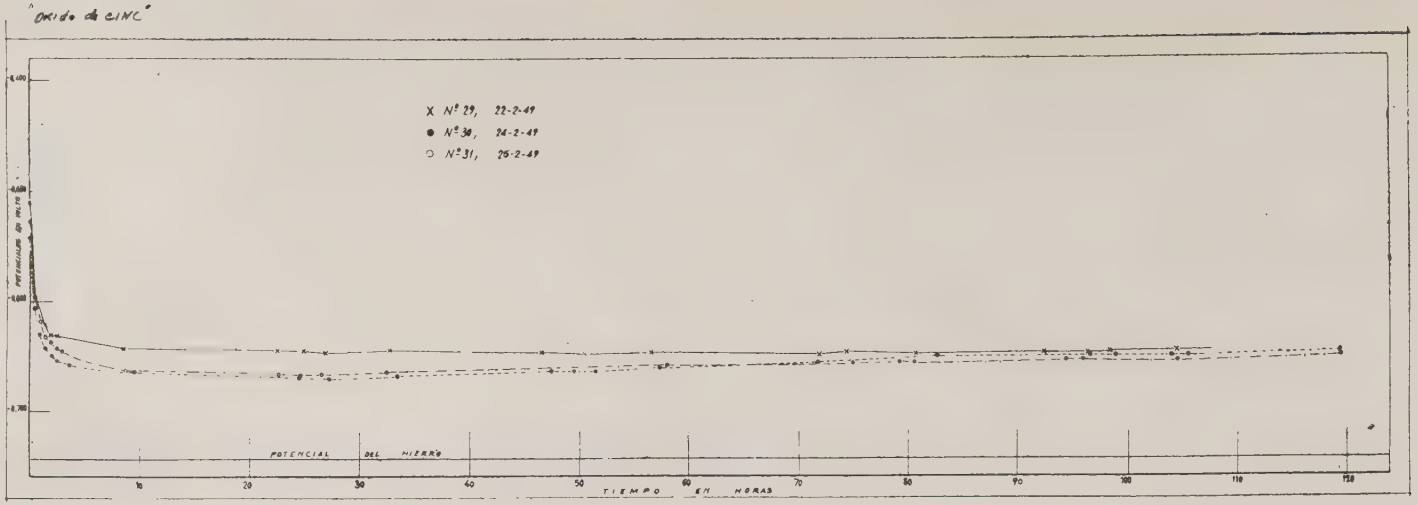
NÚMERO 16.—Pintura gris de plata en agua de mar artificial.

CUADRO NÚMERO 5

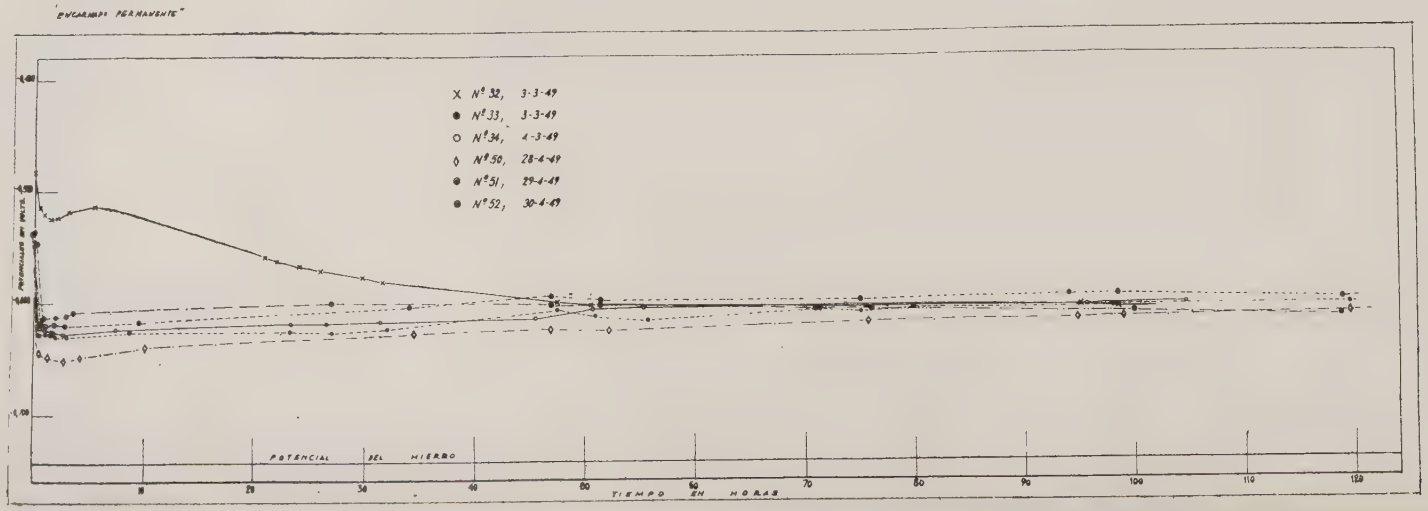
PINTURA N.º IV: CROMATO DE CINC

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	PROBETAS		
	Núm. 26	Núm. 27	Núm. 28
0	535	472	488
0,5	596	587	580
1	602	595	594
1,5	608	602	602
2	610	605	608
2,5	—	608	614
3	—	612	620
5	626	—	—
7,5	632	623	—
8,5	—	—	640.
22,5	638	—	—
24	—	626	648
26	644	—	—
27	—	632	649
29	—	—	652
30	652	635	—
31	—	—	652
34	—	635	—
47	648	—	665
48	—	646	—
51	—	654	668
54	646	—	—
55,5	—	—	683
57	645	647	—
71	642	—	—
72	—	644	—
74	643	—	666
75	—	647	—
78	—	644	—
79,5	—	643	—
81	640	—	—
95	643	643	658.
98	641	—	—
99	—	643	—
101	643	—	—
102,5	644	—	—
104	—	644	681
118	643	—	—
119	—	—	683.
122	—	642	693
125	—	—	663



NÚMERO 17.—Pintura óxido de cinc en agua de mar artificial.



NÚMERO 18.—Pintura óxido de hierro rojo natural en agua de mar artificial.

CUADRO NÚMERO 6

PINTURA N.º V.: ALBAYALDE

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	PROBETAS		
	Núm. 38	Núm. 39	Núm. 40
0	476	488	456
0,5	563	547	543
1	—	573	564
1,5	592	588	579
2	602	598	592
2,5	609	602	600
3	—	604	605
3,5	—	607.	—
6,5	617	—	—
8,5	—	—	605
9,5	—	605	—
22	614	—	—
24	—	612	—
26	614	—	—
27	—	614	611
32,5	615	—	—
33	—	610	—
47	612	—	—
50	607	—	—
51	—	615	601
56	613	—	—
72	—	—	592
74,5	610	—	—
75	—	611	596
95	—	—	584
96	—	605	—
98	—	—	588
98,5	610	—	—
99	—	607	—
119	609	601	—
121	—	—	584
122	610	—	—
123	—	606	—

CUADRO NÚMERO 7

PINTURA N.º VI: GRIS PLATA

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	PROBETAS					
	Núm. 17	Núm. 18	Núm. 19	Núm. 41	Núm. 42	Núm. 43
0	486	472	503	448	490	492
0,5	559	539	553	582	536	584
1	563	557	—	588	550	598
1,5	572	573	613	—	—	606
2	580	588	623	614	560	614
2,5	592	603	627	—	—	619
3	603	610	632	—	562	622
4	616	—	637	632	—	—
7	—	—	—	—	—	626
8	—	—	—	—	574	—
9	—	610	—	625	—	—
10	623	—	620	—	—	—
23	—	593	—	—	602	—
24	624	—	—	622	—	—
27	624	605	—	624	606	640
30,5	—	—	—	—	606	—
32	—	—	—	625	—	—
33,5	—	—	629	—	—	—
34	—	612	—	—	—	—
47	—	—	—	622	—	—
50	—	—	—	—	594	646
51	—	—	—	624	—	—
52	—	—	631	—	—	—
55	—	—	—	625	—	—
57	—	608	—	—	—	—
70,5	—	—	—	—	—	645
72	—	—	626	—	—	—
74	—	—	—	—	570	644
75	—	—	—	625	—	—
76	—	619	624	—	—	—
79	619	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	644
94	—	—	—	—	572	—
95,5	—	612	617	—	—	638
96	626	—	—	—	—	—
98	—	—	—	624	—	—
99	626	614	616	—	572	—
103	—	—	—	—	572	—
119	—	616	—	616	574	—
120	632	—	608	—	—	632
123	—	—	—	616	577	—
124	632	618	—	—	—	—

CUADRO NÚMERO 8

PINTURA N.º VII: OXIDO DE CINC

Potenciales, en milivoltios.

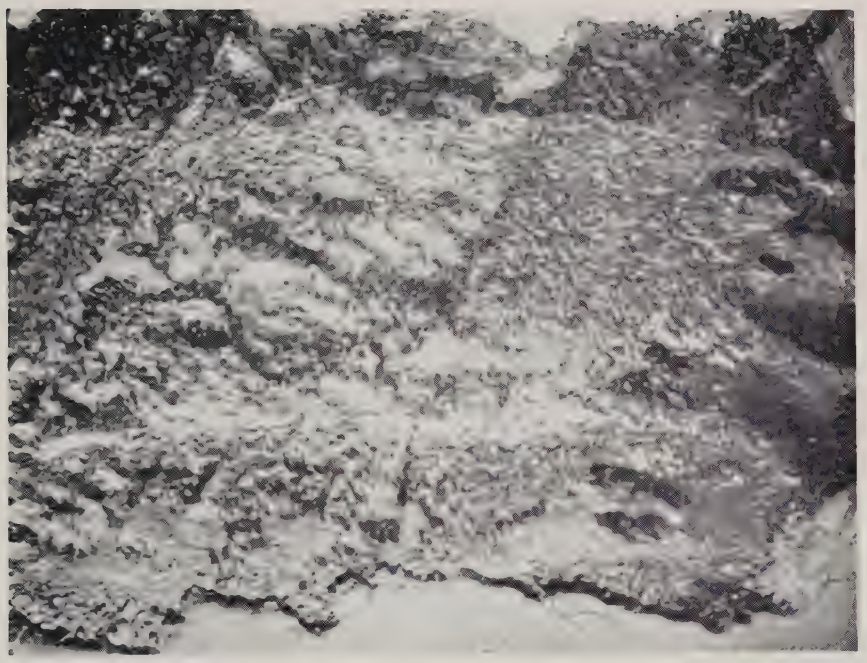
Tiempo en horas.	PROBETAS		
	Núm. 29	Núm. 30	Núm. 31
0	510	542	529
0,5	590	606	597
1	610	630	618
1,5	621	643	633
2	631	650	637
2,5	631	654	643
3	—	—	646
3,5	—	658	—
8.5	643	—	—
9	—	664	663.
22,5	646	—	668
24,5	647	670.	669
27	649	672	668
32,5	646	—	666
33,5	—	669	—
46,5	648	—	—
47	—	665	—
49	—	665	—
50,5	650	—	—
51	—	665	—
56,5	647	—	—
57	—	662	—
58	—	—	660
72	649	—	657
74	647	—	—
75	—	—	658
79	—	—	657.
81	649	—	658
83	—	652	—
94,5	648	—	655
96	649	651	655
98,5	647	—	—
99	—	651	—
104	645	650	—
105	—	651	655
119	—	647	650
121	—	647	—

CUADRO NÚMERO 9

PINTURA N.º VIII: OXIDO DE HIERRO ROJO

Potenciales, en milivoltios.

Tiempo en horas.	PROBETAS					
	Núm. 32	Núm. 33	Núm. 34	Núm. 50	Núm. 51	Núm. 52
0	482	544	548	536	536	546
0,5	513	628	621	643	618	616
1	520	626	626	648	620	612
1,5	524	628	626	652	619	—
2	523	630	628	—	—	612
3	518	630	628	652	620	611
4	—	—	—	649	—	—
5,5	513	—	—	—	—	—
7,5	—	—	624	—	—	—
9	—	626	—	—	617	—
10	—	—	—	640	—	—
21	560	—	—	—	—	—
22	563	—	—	—	—	—
23	—	626	620	—	—	—
24	568	—	—	—	—	—
26	572	—	620	—	—	—
27	—	628	—	—	—	601
29	578	—	—	—	—	—
31	—	—	619	—	—	—
32	582	624	—	—	—	—
34	—	—	—	629	604	—
47	601	—	606	626	596	604
48	—	608	—	—	—	—
50,5	604	—	—	—	—	—
51	—	614	608	—	—	—
51,5	—	—	—	626	600	604
55	—	—	606	—	—	—
56	—	617	—	—	—	—
71	—	608	—	—	—	608
74	—	—	604	—	—	—
75	606	610	—	—	600	—
76	—	—	—	618	—	608
80	—	607	—	—	—	—
94	—	—	—	—	596	—
95	605	—	—	616	—	—
96	—	—	606	—	—	—
98	608	606	—	—	596	—
99	—	—	—	616	—	—
100	—	—	—	—	—	612
104	—	—	603	—	—	—
119	—	—	—	613	601	616
120	604	—	—	—	—	—
128	605	—	—	—	—	—



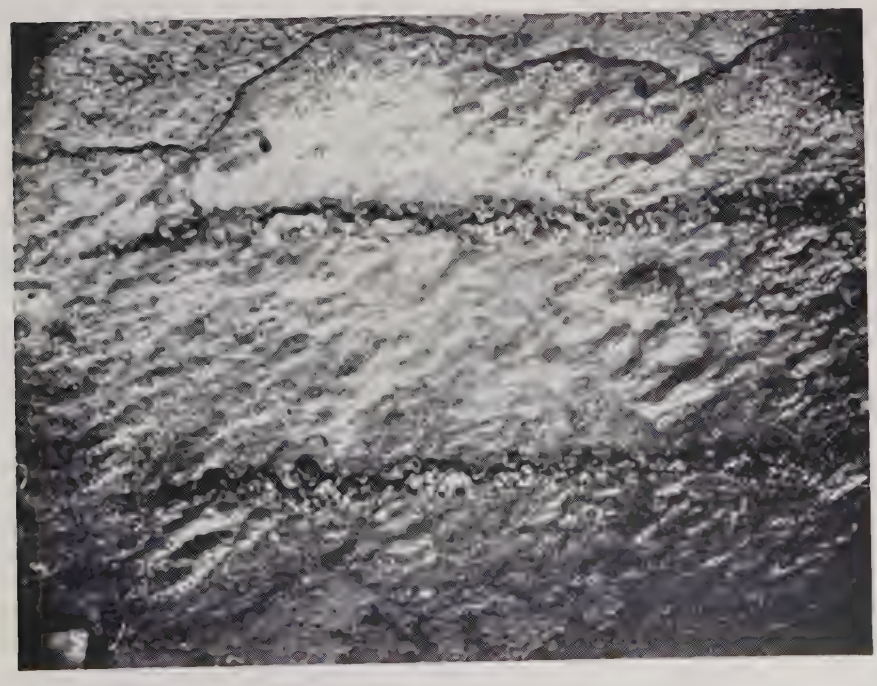
NÚMERO 19.—Probeta núm. 27 pintada con cromato de cinc.

NÚMERO 20.—Probeta núm. 32 pintada con óxido de hierro rojo natural.

NÚMERO 21.—Probeta núm. 49 pintada con cromo mediano.

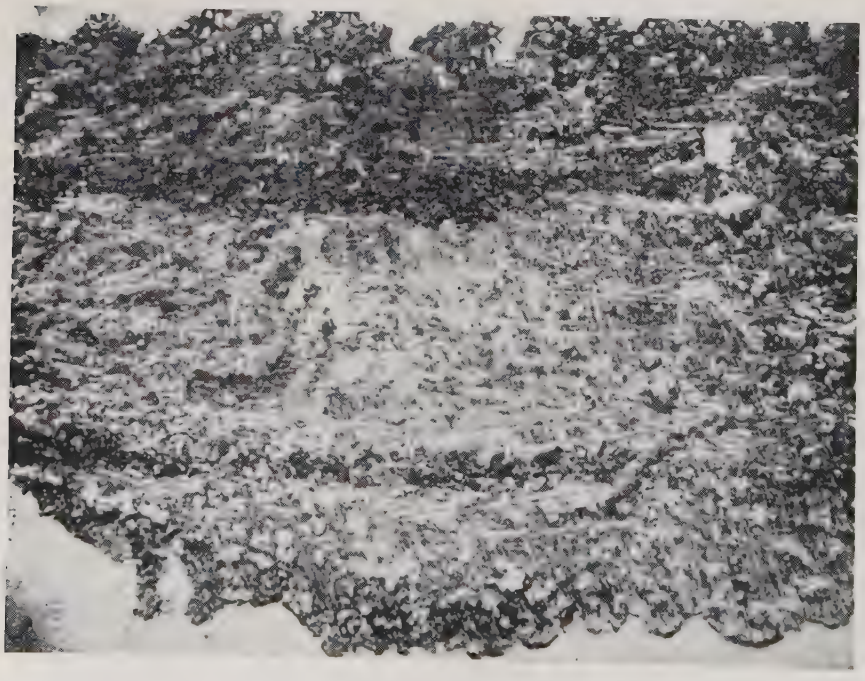
NÚMERO 22.—Probeta núm. 52 pintada con óxido de hierro rojo natural.

NÚMERO 23.—Probeta núm. 43 pintada con cris plata.

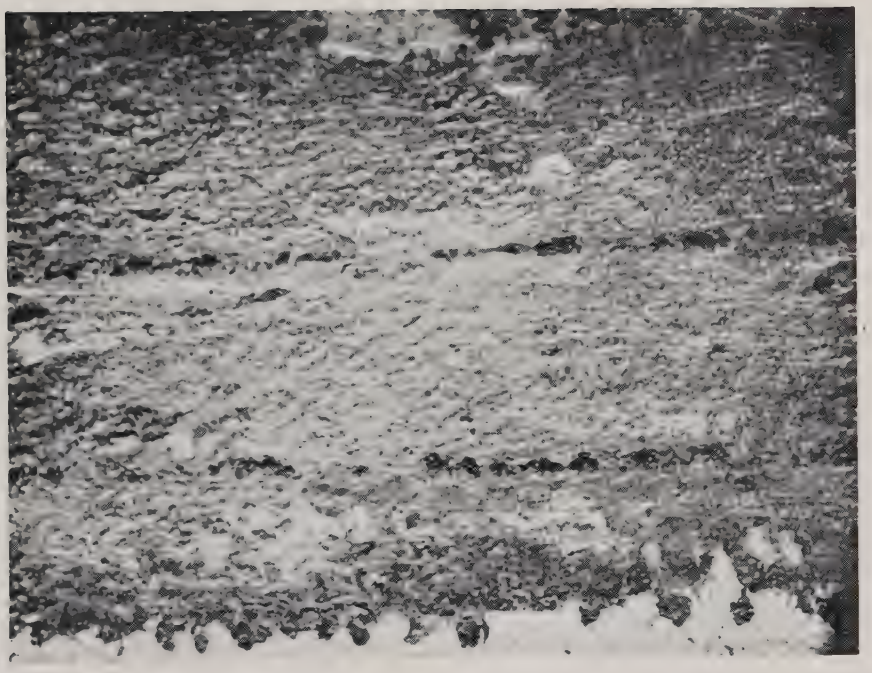


NÚMERO 24.—Probeta núm. 22 pintada con cromo mediano.

NÚMERO 25.—Probeta núm. 23 pintada con minio.

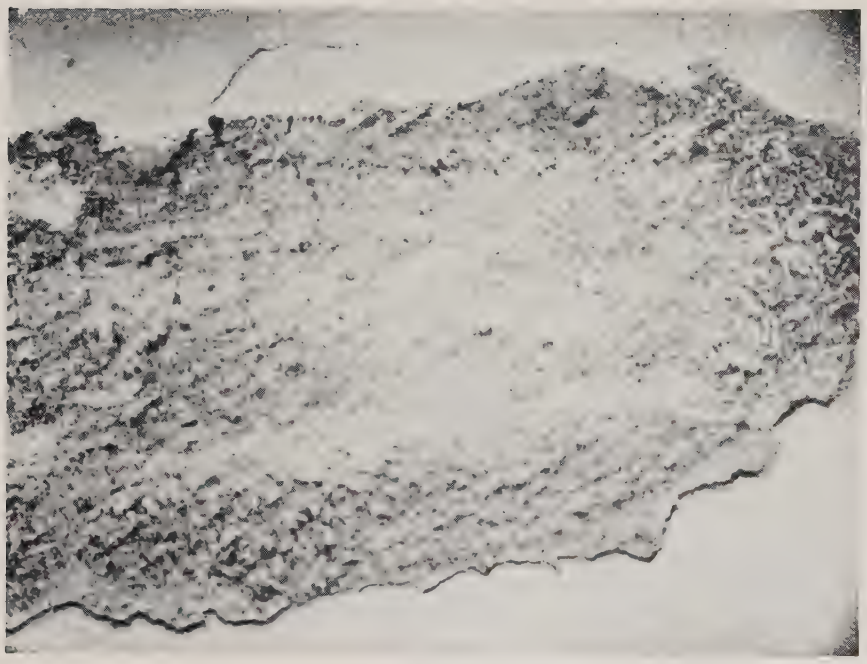


NÚMERO 26.—Probeta núm. 31 pintada con óxido de cinc.

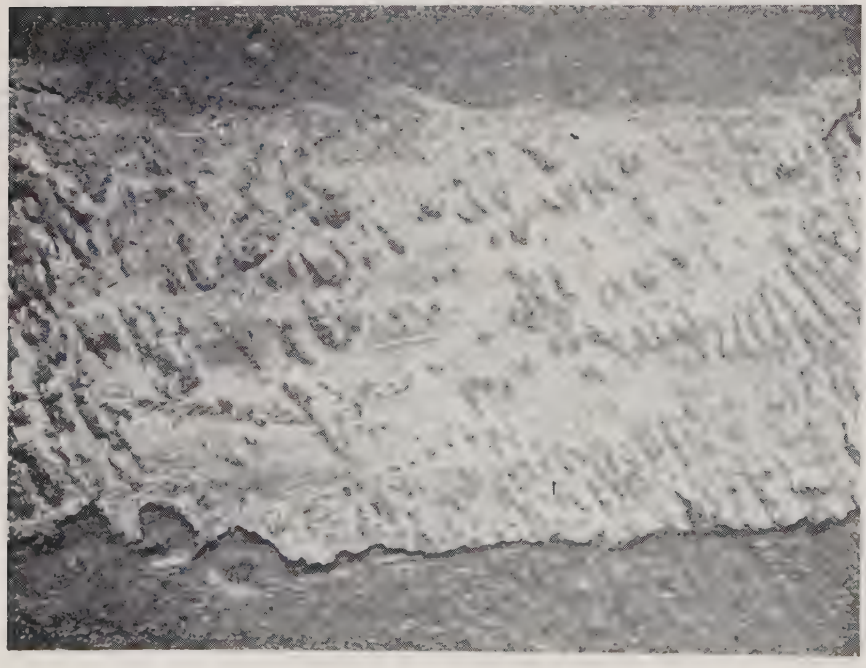


NÚMERO 27.—Probeta núm. 38 pintada con albayalde.

NÚMERO 28.—Probeta núm. 36 pintada con cromato de plomo.



NÚMERO 29.—Probeta núm. 28 pintada con cromato de cinc.



NÚMERO 30.—Probeta núm. 24 pintada con minio.

Discusión de los resultados.—Tanto en los ensayos previos como en los ensayos que estimamos definitivos, y que conducen a las conclusiones de esta nota, hemos podido comprobar una serie de regularidades que nos han permitido llegar a considerar un conjunto de hechos concretos perfectamente relacionados entre sí y que pueden servir de base para establecer conclusiones prácticas e incluso métodos de determinación de eficacia anticorrosiva.

En los primeros ensayos pudimos alcanzar ya la conclusión de que en un mismo líquido corrosivo (una misma clase de agua marina) se llegaba, en todos los casos, a un potencial de equilibrio, siempre exactamente el mismo, para el hierro frente a dicho líquido corrosivo, determinado en las condiciones que ya hemos indicado, y considerando constantes los valores, con errores absolutos inferiores al 2 por 1.000. Es decir, tenemos ya un punto de referencia que puede guiarnos para las determinaciones de las chapas pintadas.

En el caso de las chapas pintadas, con la pintura perfectamente íntegra, es decir, sumergidas en el líquido de tal modo que en ningún caso quedaba ninguna parte del metal desnudo en contacto del agua de mar, se obtenían, en todos los casos, unos valores iniciales del potencial mucho más alto que los del hierro, valor inicial que daba el grado de protección inicial debido a la impermeabilidad propia del sistema con que se había pintado.

Los gráficos números 2, 3, 4 y 5 indican claramente cómo estos potenciales, que expresaban una protección inicial puramente física, descendían, en todos los casos, con rapidez más o menos ostensible, pero bien clara, prueba evidente, y de acuerdo con nuestras previsiones y con la experiencia técnica, de que se trataba de unas capas de bastante permeabilidad. Y en todos los casos, después de un descenso de cierta brusquedad, los valores de los potenciales tendían a hacerse constantes (prácticamente constantes dentro de los naturales errores experimentales).

En el caso de las mismas pinturas rayadas en la forma antes indicada, el valor inicial del potencial, superior siempre al del hierro, era claramente muy inferior al de la misma pintura sin rayar, prueba evidente, en todos los casos, de que se había erosionado la superficie en la forma que deseábamos y dejado el hierro al descubierto.

En estos casos, lo mismo que en el del hierro limpio, se obtenía un cierto potencial inicial que iba suavemente descendiendo hasta alcanzar

un valor prácticamente constante, y de tal modo que en todas las determinaciones realizadas con distintas chapas de la misma clase, pintadas con la misma pintura, se obtenían prácticamente los mismos valores del potencial.

Y, por otra parte, pudimos constatar en toda ocasión que los valores descendentes, en ambos casos (probetas con pintura inalterada físicamente y probetas recubiertas con la misma clase de pintura, y heridas de tal modo que dejase el hierro al descubierto), tendían claramente a coincidir en un potencial constante prácticamente, que sería el potencial correspondiente al hierro protegido activamente por la pintura, al cual se llega muy rápidamente, en el caso de que la pintura esté herida físicamente, desde el comienza de la operación, de tal modo que el hierro quede al descubierto, y al que se llega en un período mucho más largo cuando la pintura no se rompe artificialmente, y ha de establecerse el potencial cuando hay una permeabilidad manifiesta que permite ya el contacto hierro/agua de mar como si no estuviera protegido o si estuviese, como es la realidad, no suficientemente protegido físicamente.

De estos ensayos previos dedujimos como conclusiones: primeramente, que se puede llegar en todos los casos a obtener un potencial de cada sistema hierro pintado frente al agua de mar, que, comparado con el potencial de la misma chapa de hierro sin proteger, da una medida de protección activa del sistema de pintura empleado, y en segundo lugar, que con medidas de potencial se puede llegar, por una parte, a la determinación de la protección activa, empleando el sistema de rayar inicialmente la pintura, y por otra, a la de la impermeabilidad de los sistemas, determinando la velocidad con que cae el potencial en el caso de pinturas cuyas capas conservan su integridad.

Esta primera parte de nuestro trabajo, en cuanto respecta a los resultados obtenidos con pinturas sin herir, concuerda bien con los resultados obtenidos por Wormwell y D. M. Brasher, si bien creemos que en nuestro caso se han alcanzado resultados más concordantes, pero que, esencialmente, comprueban la tesis de aquellos autores, quienes, en cambio, no han prestado mayor atención a lo que consideramos fundamental en este trabajo, que es el estudio de la protección activa.

En los ensayos que podemos llamar definitivos de este trabajo, y empleando la técnica ya citada, se realizaron determinaciones de eficacia

protectora activa, obteniéndose los resultados que se indican en los cuadros 1 a 9 y en las gráficas 10 a 18.

Los valores obtenidos para los potenciales han demostrado ser constantes en su valor de equilibrio en el transcurso de un gran número de determinaciones, de las cuales no hemos reproducidos más que algunas; entre ellas, y a propósito también, hemos incluído para cada tipo de pintura, además de algunas normales, las que en algún caso han salido anormales.

En el caso del hierro, los valores de los potenciales obtenidos han sido de 744 ± 1 milivoltios, como media de gran número de determinaciones, realizadas algunas de ellas continuamente durante varios meses.

En el caso de las pinturas a base de minio de plomo, el valor de estabilización del potencial es de 516 ± 6 milivoltios, como media de varias series normales. Aun tomando el caso más desfavorable de incluir en la serie la determinación realizada con la probeta número 46, que, como caso único, y por ser la excepción de una serie de gran número de determinaciones en la que el valor del potencial se ha separado muy ostensiblemente del valor medio, resulta una media para el potencial de equilibrio de 525 ± 22; es decir, que aun en este caso los resultados han de considerarse de gran constancia.

En el caso de las pinturas de cromato de plomo, se obtiene un potencial de 642 ± 3 milivoltios, y en el de la pintura a base de "cromo mediano", que, como ya hemos indicado, es un amarillo de plomo cargado con barita, se obtiene un valor prácticamente idéntico: 635 ± 12 milivoltios.

En el caso del cromato de cinc, se obtiene el valor 653 ± 14 milivoltios, sorprendentemente bajo, habida cuenta de la poca alteración aparente que experimentan las planchas protegidas por este pigmento.

En el caso del albayalde, el potencial es de 599 ± 11 milivoltios, y en el del gris de plata, es de 621 ± 9 milivoltios; si se incluye una determinación única en que se tuvo una gran discrepancia que dió un potencial final de 577 milivoltios, se obtiene para esta serie 613 ± 19 milivoltios.

En el caso del óxido de cinc, se ha obtenido un valor de 649 ± 3 milivoltios.

Finalmente, en el caso del óxido de hierro rojo natural, se obtiene un valor de 607 ± 5 milivoltios.

Si consideramos estos resultados y tomamos como criterio de resistencia a la corrosión el potencial, es evidente que podríamos establecer la siguiente serie, por orden de mayor a menor protección: 1.º, minio de plomo; 2.º, albayade; 3.º, óxido de hierro rojo; 4.º, gris de plata; 5.º, cromato de plomo; 6.º, óxido de cinc, y 7.º, cromato de cinc.

En cambio, si consideramos el aspecto de la corrosión el orden sería: 1.º, minio; 2.º, cromato de cinc; 3.º, cromato de plomo; 4.º, albayalde; 5.º, óxido de cinc; 6.º, gris plata, y 7.º, óxido de hierro rojo natural.

Como se ve, hay discordancias en los resultados, y estas discordarcias pueden explicarse de diversos modos, pero, en todo caso, es preciso tener en cuenta que, evidentemente, el potencial da un criterio sobre la corrosión total; es decir, que las medidas de potencial no nos indican cuál es el tipo de corrosión, que en el caso de ser una erosión o corrosión uniforme no puede apreciarse claramente en las planchas, y, en cambio, se manifiesta muy ostensiblemente en el aspecto final de las chapas la corrosión en picado.

En todos los casos, y por lo que a la medida de los potenciales respecta, hay que hacer notar que los resultados obtenidos por nosotros son de una concordancia suficientemente marcada para poder pensar incluso en adoptar esta prueba como uno de los métodos a emplear, siempre, naturalmente, en conjunto con otros para estudiar el valor protector de los revestimientos. El valor del potencial será siempre una característica que permitirá comparar dos productos que sean iguales a otros respectos.

Ahora bien; nunca debe olvidarse que el tipo de corrosión es del mayor interés y que en algunos casos podrá preferirse un producto que dé un potencial más alto si da una corrosión uniforme, pues el picado resulta, como es sabido, mucho más perjudicial en determinadas ocasiones.

Creemos que han de considerarse ambos factores, aunque, en general, deberá darse mayor crédito al valor de los potenciales.

Conclusiones.

1) Se ha estudiado una técnica que permite el estudio de las variaciones del potencial frente al agua de mar de las chapas de acero pintadas.

2) Se ha podido comprobar que las chapas pintadas con la pintura íntegra, es decir, que no dejan en ningún punto al descubierto la chapa protegida, presentan potenciales mucho más altos (menos negativos) que la misma chapa de hierro sin recubrir, y que dichos potenciales son muy variables de unos tipos de pinturas a otras, y sobre todo varía notablemente la velocidad de disminución de dicho potencial. Este tiende siempre a alcanzar un valor límite, que es el mismo que se alcanza, en este caso mucho más rápidamente, cuando se somete a la acción del agua de mar las correspondientes chapas pintadas rayadas de forma que quede una parte del hierro al descubierto.

3) El valor límite estabilizado que se alcanza en todos los casos con los sistemas chapa pintada y rayada frente al agua de mar, ha de servir evidentemente como criterio de la estabilidad del sistema pintado, que es tanto mayor cuanto mayor sea el potencial.

4) Por otro lado, los valores deducidos de la determinación de velocidad de estabilización del potencial pueden dar un criterio de la impermeabilidad de la pintura.

5) Los valores de los potenciales obtenidos permiten establecer series de eficacia de las pinturas, eficacia que no debe considerarse nunca como un criterio aislado, sino como uno a considerar.

6) No en todos los casos los valores de los potenciales concuerdan exactamente en cuanto se refiere a establecimiento de seriés ordinalés con el criterio que puede formarse al considerar el aspecto de las chapas pintadas y rayadas después de sometidas algunas horas a la acción del agua de mar, diferencia que, en primer lugar, debe atribuirse a que el método de los potenciales no da una idea clara sobre el tipo de corrosión, sino únicamente del potencial de ataque, es decir, de la magnitud total del mismo.

7) Los resultados obtenidos en este trabajo han de servirnos de base a una siguiente nota, en la que haremos aplicaciones prácticas de los mismos.

NOTA: *Mucho agradecemos el entusiasmo con que nos ha ayudado en los trabajos de microfotografía D. Joaquín de Castro.*

BIBLIOGRAFIA

1. R. M. Burns and H. E. Haring: *Transactions of the Electrochemical Society*, 1936, vol. 69, pág. 169.

2. H. E. Haring and R. B. Gibney: *Transactions of the Electrochemical Society*, 1936, vol. 76, pág. 293.

3. F. Wormwell and D. M. Brasher: *Nature*, 1947, vol. 159, pág. 678.

4. "Report of the Chemistry Research Board (D. S. I. R.) for the Period 1938-1946", pág. 18, London, 1948; H. M. Stationery Office.

5. R. C. Bacon, J. J. Smith and F. M. Rugg: *Industrial and Engineering Chemistry (Industrial Edition)*, 1948, vol. 40, pág. 161.

6. F. Wormwell and D. M. Brasher: *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1949, vol. 162, pág. 129.

7. A. Schweitzer: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 1936, vol. 42, pág. 624.

8. A. Y. Pamfilov and G. N. Kiparisov: *Zhurnal Prikladnoy Kimii*, 1938, volumen 11, pág. 1.173.

9. L. Whitby: *The Research Association of British Paint, Colour and Varnish Manufacturers, Paint Research Station Technical Papers*, 1938, Jan., núm. 96, pág. 418; 1939, June, núm. 125, pág. 2.

10. V. O. Krenig and S. M. Terosipyan: *Novaya Tekhnologiya Aviastroenii Bor'bas Korroziei Metallov*, 1939, núm. 4, pág. 91; *Khimicheskii Referativnyi Zhurnal*, 1940, núm. 3, pág. 98 (Abstract in *American Chemical Abstract*, 1942, vol. 36, núm. 9, pág. 2.740).

11. M. E. D. Jarrett: *Journal of the Oil and Colour Chemists'Association*, 1940, vol. 23, pág. 40.

12. H. Zahn: *Paint, Oil and Chemical Review*, 1946, vol. 109, pág. 6.

13. F. Wormwell, T. J. Nurse and H. C. K. Ison: *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1948, vol. 160, pág. 247.

14. F. Fancutt and J. C. Hudson: *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1946, núm. II, pág. 273.

15. L. C. Bannister and U. R. Evans: *Journal of the Chemical Society*, 1930, página 1.368.

16. T. P. Hoard and U. R. Evans: *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1932, núm. II, pág. 387.

17. J. Aravio-Torre: "Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero. I. Generalidades". *Notas y Resúmenes del Instituto Español de Oceanografía*, 1947, Serie II, núm. 139.

17.—Emma BARDÁN, F. de P. NAVARRO y O. RODRÍGUEZ: "Nuevos datos sobre la sardina del Mar de Alborán (agosto de 1948 a marzo de 1949)".

18.—Campañas del "XAUEN" en 1947 y 1948 en el Mar de Alborán y en el Estrecho de Gibraltar.—Registro de operaciones.

19.—Luis BELLÓN y Emma BARDÁN DE BELLÓN: "Algunos datos sobre los *Thunnidae* de Canarias".

20.—José AMENGUAL-FERRAGUT: "Ensayo de sistemática biocenótica aplicada al estudio de los yacimientos de moluscos, con un estudio inicial de los yacimientos de la ría de Noya".

21.—M.ª Luisa GONZÁLEZ SABARIEGOS: "Introducción al estudio de la transparencia del agua del mar".

22.—Buenaventura ANDREU: "Sobre la presencia de dos cercarias en el ovario de almeja (*Tapes aureus* Gmelin) de la bahía de Santander".

23.—Campañas del "MALASPINA" en 1947 y 1948 en aguas del Sáhara, desde Cabo Juby a Punta Durnford.—Registro de operaciones.

24.—Emilio ANADÓN: "Sobre la sustitución alternativa en el litoral gallego de los llamados peces emigrantes (sardina, espadín, anchoa y jurel)".

NOTA: Pedidos y correspondencia al Sr. Secretario del Instituto Español de Oceanografía, Alcalá, 27. Madrid.

IMPRENTA DEL MINISTERIO DE MARINA